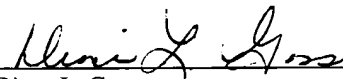


PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on August 13, 2004.


Diane L. Goss

Applicant : Young-Jun Kim, et al.
Application No. : 10/767,875
Filed : January 29, 2004
Title : METHOD OF PREPARING A NEGATIVE ELECTRODE FOR
A RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, METHOD OF
FABRICATING A RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY,
AND A RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY

Grp./Div. : 1745
Examiner : To be determined
Docket No. : 51813/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

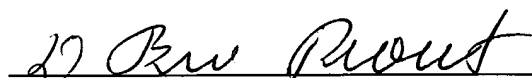
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
August 13, 2004

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korea patent Application No. 2003-0005997, which was filed on January 29, 2003, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,
CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By 
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/dg
Enclosure: Certified copy of patent application
DLG PAS579478.1-*-08/13/04 7:13 AM



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0005997
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 01월 29일
Date of Application JAN 29, 2003

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.

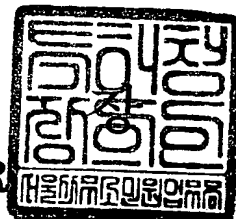
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



2004 년 03 월 11 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.01.29
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PREPARING NEGATIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, METHOD OF PREPARING RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영준
【성명의 영문표기】	KIM, YOUNG JUN
【주민등록번호】	680104-1408513
【우편번호】	302-190
【주소】	대전광역시 서구 변동 새한아파트 1동 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	나재호
【성명의 영문표기】	NAH, JAE HOU
【주민등록번호】	690730-1110218
【우편번호】	330-768
【주소】	충청남도 천안시 신방동 한라동백2차아파트 106동 2303호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】 13 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 11 항 461,000 원

【합계】 490,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 음극의 제조 방법은 음극 활물질과 수계 바인더를 포함하는 음극 전구체를 진공 건조하는 공정을 포함하며, 상기 리튬 이차 전지의 제조 방법은 음극, 양극 및 전해질로 조립된 리튬 이차 전지를 진공 건조하는 공정을 포함한다.

본 발명은 초기 충전시 가스 발생량이 적은 리튬 이차 전지를 제공한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

가스발생량, 진공건조, 리튬이차전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지
{METHOD OF PREPARING NEGATIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, METHOD OF
PREPARING RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지의 초기 충전
시 가스 발생량을 측정하여 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지의 초
기 충전을 실시한 이후의 두께 변화를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이
차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 초기 충전시 가스 발생량이 적은 리튬 이차 전지에
관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 전자 제품, 전자 기기, 통신 기기의 전원으로 널리 사용되고 있는 이차 전지의 전극은 활물질 합재(바인더, 필요하다면 도전재) 및 유기 용매를 포함하는 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조된다.

<7> 이렇게 제조된 전극을 사용한 전지가 충방전이 진행되는 동안 상기 활물질 합재가 전류 집전체에 잘 부착되어 있어야 전지 용량 및 사이클 수명을 충분하게 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 활물질 합재를 집전체에 잘 부착시키기 위해서는 적절한 바인더의 선정이 무엇보다도 중요하다. 이때 바인더가 가져야할 성질로는 소량의 첨가만으로 전극에 물리적 강도를 줄 수 있어서 고에너지 밀도의 양극 제조에 용이해야하며 전해액과의 반응성이 없어야 하며 전지 사용 온도 범위에서 안정된 형태를 유지하고 있어야 한다.

<8> 이러한 바인더로 최근 스티렌부타디엔 러버와 카르복시메틸셀룰로즈 등의 수계 바인더를 사용하고 있으나, 이 수계 바인더를 사용한 전지는 초기 충전 과정에서 극판 내 수분, 카르복시메틸셀룰로즈 분해, 음극 표면 피막 형성 반응 등으로 가스가 발생하여 전지의 부피 팽창 등의 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 전지의 초기 충전시 가스 발생량을 감소시키는 것이 가능한 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명의 다른 목적은 초기 충전시 가스 발생량이 감소된 전지를 제조하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<11> 본 발명의 또 다른 목적은 가스 발생량과 가스의 성분을 조절할 수 있는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 음극을 사용하거나, 상술한 전지의 제조 방법으로 제조된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<13> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 음극 활물질과 수계 바인더를 포함하는 음극 전구체를 진공 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.

<14> 본 발명은 또한 음극, 양극 및 전해질로 리튬 이차 전지를 조립하고; 조립된 리튬 이차 전지를 진공 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

<15> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<16> 활물질을 집전체에 잘 부착시키기 위해서 최근에 연구되고 있는 스티렌부타디엔 러버와 카르복실메틸셀룰로즈 등의 수계 바인더를 사용하는 경우에는 전지를 초기 충전시 극판 내 수분, 카르복실메틸셀룰로즈의 분해, 음극 활물질 표면 피막형성 반응 등으로 인해 가스가 발생하게 된다. 가스 발생량이 과도할 경우에는, 전지 부피 팽창에 따라 폭발하는 등의 안정성에 문제가 있고 또한 전지 수명 열화 등의 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 가스 발생량을 예측하여 조절해야하는데, 극판의 가스 발생량은 극판 수분량으로 조사할 수 있으나, 최종 전지 조립후에 발생하는 가스 발생량은 극판 수분량으로는 예측이 불가능하였다. 본 발명자들은 가스 발생량을 조절하기 위한 방법은 예의 연구하던 중, 극판을 진공 건조하거나 전지 제조 공정 중 임의적인 가스 제거 등을 통해 최종 전지에서 발생하는 가스량 및 가스 성분을 조절할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

- <17> 가스 발생량을 조절하기 위한 본 발명의 방법은 먼저 통상의 방법으로 제조된 음극 활물질 및 수계 바인더를 포함하는 음극 전구체를 80 내지 200℃, 바람직하게는 90 내지 150℃의 온도 및 10 토르(torr) 이하의 압력 하에서 1 내지 72시간 동안 진공 건조한다. 이와 같이, 극판을 진공 건조하면 극판에 잔존할 수 있는 수분을 제거할 수 있고, 바인더로 주로 사용되는 카르복시메틸셀룰로즈 자체 내에 포함되어 있는 수분이 휘발되어 제거된다. 따라서 카르복시메틸셀룰로즈 바인더를 사용함에 따른 가스 방출을 억제할 수 있다.
- <18> 상기 음극 전구체는 음극 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하는 통상적인 방법으로 제조되며, 상기 음극 활물질 조성물은 음극 활물질과 수계 바인더를 포함한다. 상기 음극 활물질로는 일반적으로 리튬 이차 전지에서 음극 활물질로 사용되는 탄소 화합물이면 어떠한 것도 사용될 수 있다. 즉 전기화학적인 산화환원이 가능한 물질로서 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 화합물이면 모두 가능하다. 이들중 대표적인 예로, 비정질 탄소 또는 결정질 탄소를 사용할 수 있으며, 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있고, 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연을 들 수 있다.
- <19> 상기 수계 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버의 스티렌 계열 러버와 카르복시메틸셀룰로즈 또는 하이드록시프로필메틸셀룰로즈의 셀룰로즈 계열 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <20> 가스 방출량을 조절하기 위한 다른 방법으로, 통상의 방법으로 제조된 음극을 이용하여 전지를 조립한 후, 조립된 전지를 진공 건조할 수도 있다. 이 경우, 진공 건조는 전지에 사용

되는 세퍼레이터의 연신을 고려하여 100℃를 초과하지 않는 온도에서 10분 이상 실시하면 된다.

<21> 물론, 상술한 극판을 진공 건조한 후, 진공 건조된 음극 극판을 이용하여 전지를 조립하고, 이 전지를 다시 진공 건조할 수도 있으며, 이 경우가 가스 발생량을 가장 감소시킬 수 있어 바람직하다.

<22> 상술한 진공 건조 공정을 실시한 음극 극판을 사용하여 전지를 제조하거나 진공 건조 공정을 실시한 전지는 초기 충전시 발생하는 총 가스량 중 CO의 함량을 50% 이하로 제어할 수 있다. 본 명세서에서, 초기 충전은 0.1 내지 1.0C의 충전 속도로 1 내지 5 사이클했을때를 말한다. 상기 초기 충전시 발생하는 가스의 성분을 분석해보면 H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄ 및 C₂H₄로 구성되어 있으며, 이 중에서 수소 가스는 수분의 분해에 의해 발생되며 CO 가스는 음극 표면 피막 형성에 의해서도 소량 발생하지만 주로 카르복시메틸셀룰로오즈의 분해에 의해 발생된다. 특히 CO의 함량이 전지의 두께 등을 제어하는 데 가장 중요한 요소이다. 본 발명의 전지는 총 가스량 중에서 CO 및 CO₂의 총 함량이 전체 가스량의 30 부피% 이하, 질소 대비 구성성분비 50 부피% 이하이다. 초기 충전시 발생하는 총 가스량이 30 부피% 보다 클 경우에는 전지 부피가 너무 증가하여 안정성이 떨어지며, 스웰링이 발생하여 바람직하지 않다. 또한 수소 가스의 발생량은 총 가스량의 0.2 부피%를 넘지 않는다.

<23> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<24> (실시예 1)

- <25> 그라파이트 96g과 카르복시메틸 셀룰로즈 2g, 스티렌-부타디엔 러버 2g을 물에서 혼련하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu 포일에 코팅하고 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.
- <26> 제조된 음극을 90℃에서 1시간 동안 진공 건조하였다. 진공 건조된 음극, LiCoO_2 양극 및 에틸렌 카보네이트와 메틸렌 카보네이트(1:1 부피비)에 용해된 1M LiPF_6 전해액을 사용하여 리튬 이차 이온 전지를 제조하였다.
- <27> (실시예 2)
- <28> 120℃에서 1시간 동안 진공 건조 공정을 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <29> (실시예 3)
- <30> 그라파이트 96g과 카르복시메틸 셀룰로즈 2g, 스티렌-부타디엔 러버 2g을 물에서 혼련하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu 포일에 코팅하고 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.
- <31> 제조된 음극, LiCoO_2 양극 및 에틸렌 카보네이트와 메틸렌 카보네이트(1:1 부피비)에 용해된 1M LiPF_6 전해액을 사용하여 리튬 이차 이온 전지를 제조하였다.
- <32> (실시예 4)
- <33> 그라파이트 96g과 카르복시메틸 셀룰로즈 1g, 스티렌-부타디엔 러버 1g을 물에서 혼련하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu 포일에 코팅하고 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

<34> 제조된 음극을 90℃에서 1시간 동안 1차 진공 건조하였다. 진공 건조된 음극, LiCoO_2 양극 및 에틸렌 카보네이트와 메틸렌 카보네이트(1:1 부피비)에 용해된 1M LiPF_6 전해액을 사용하여 리튬 이차 온 전지를 제조하였다. 제조된 리튬 이차 온 전지를 100℃에서 2차 진공 건조하였다.

<35> (비교예 1)

<36> 진공 건조 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<37> 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 온 전지를 초기 충전(화성 공정)하여 발생하는 가스를 채취하고, 성분을 분석하여 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다. 표 1에 나타낸 결과는 상대 면적을 비교한 결과이고, 표 2에 나타낸 결과는 대기 중에서 혼입된 N_2 대비 성분별 면적비를 나타낸 결과이다. 분석 조건은 가스 크로마토그래피(컬럼: Heyasep column) 방법을 사용하여, 채취된 가스를 0.1cc 주입하여 실시하였다.

<38> 【표 1】

	비교예 1	실시예 1	실시예 2
H_2	0.3	미량	미량
N_2	47.2	63.5	74.7
O_2	12.0	10.7	12.2
CO	37.6	23.7	11.2
CH_4	1.6	1.5	1.4
C_2H_4	1.3	0.5	0.3

<39>

【표 2】

	비교예 1	실시예 1	실시예 2
H ₂	0.6	미량	미량
N ₂	100	100	100
O ₂	25.4	16.9	16.3
CO	79.7	37.3	15.0
CH ₄	3.4	2.4	1.9
C ₂ H ₄	2.8	0.8	0.4

<40> 아울러, 상기 실시예 1과 비교예 1의 가스 발생량을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 진공 건조한 음극을 사용한 전지(실시예 1)는 가스 발생량이 진공 건조하지 않은 음극을 사용한 전지(비교예 1)보다 매우 적음을 알 수 있다.

<41> 또한, 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 전지의 초기 두께를 측정한 결과 4.2mm였다. 이 전지의 초기 충전시 전지 두께 변화를 알아보고자, 초기 충전시 전지 두께를 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에서 보면, 진공 건조하지 않은 음극을 사용한 비교예 1의 전지가 두께 변화가 가장 심하고, 진공 건조 온도가 90℃(실시예 1)에서 120℃(실시예 2)로 올라갈수록 전지 두께 변화가 적음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<42> 본 발명은 초기 충전시 가스 발생량이 적은 리튬 이차 전지를 제공한다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

음극 활물질과 수계 바인더를 포함하는 음극 전구체를 진공 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 진공 건조 공정은 80 내지 200℃의 온도 및 10 토르 이하의 압력 하에서 1시간 내지 72 시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 진공 건조 공정은 90 내지 150℃의 온도 및 10 토르 이하의 압력 1 내지 72 시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 전구체는 음극 활물질과 수계 바인더를 포함하는 음극 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조된 것인 제조 방법.

【청구항 5】

음극, 양극 및 전해질을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하고;

상기 제조된 리튬 이차 전지를 진공 건조하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 진공 건조 공정은 100℃를 초과하지 않는 온도에서 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 음극은 음극 활물질과 수계 바인더를 포함하는 음극 전구체를 진공 건조하여 제조된 것인 제조 방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 음극을 진공 건조하는 공정은 80 내지 200℃의 온도 및 10 토르 이하의 압력 하에서 1 내지 72시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 음극을 진공 건조하는 공정은 90 내지 150℃의 온도 및 10 토르 이하의 압력 하에서 1 내지 72시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 10】

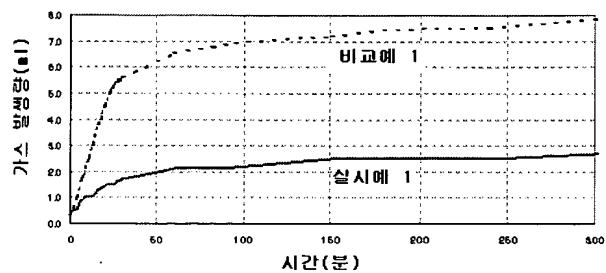
초기 충전시 발생하는 총 가스량 중 CO 가스의 함량이 30% 이하인 리튬 이차 전지.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지의 초기 충전시 발생하는 총 가스량 중 H₂의 함량이 0.2% 이하인 리튬 이차 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】

